

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

6

(11)Publication number :

03-045650

(43)Date of publication of application : 27.02.1991

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
B32B 15/08
C08L 71/12
// C08G 65/48

(21)Application number : 01-180193

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1989

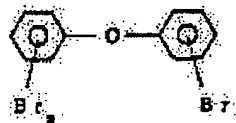
(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ODA HIROHARU

(54) NEW FLAME-RETARDANT COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame retardant composite material excellent in dielectric characteristics and chemical resistance by combining a base material with a specified curable flame-retardant resin composition containing a functional polyphenylene ether resin composition.

CONSTITUTION: A flame retardant composite material made from a curable flame-retardant resin composition and a base material, wherein the resin composition contains a prescribed functional polyphenylene ether resin composition (a) comprising a reaction product of a polyphenylene ether resin with allyl bromide and/or propargyl bromide, component (b) comprising triallyl isocyanurate and/or triallyl cyanurate, a flame retardant (c) comprising a bromine compound shown by the formula (wherein m and n are each 1 to 5, provided that $4 \leq m+n \leq 10$), and a flameproofing aid (d) comprising an antimony compound, and wherein the amount of (a) is 98-40 pt.wt., that of (b) 2-60 pts.wt., that of (c) 1-40 pts.wt., and that of (d) 0.1-40 pts.wt., based on 100 pts.wt. (a+b).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-92533

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)11月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q N	9167-4 J		
B 3 2 B 15/08	J			
C 0 8 F 299/00	M R S	7442-4 J		
C 0 8 K 3/10				
5/03				

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-180193

(22) 出願日 平成1年(1989)7月14日

(65) 公開番号 特開平3-45650

(43) 公開日 平成3年(1991)2月27日

(71) 出願人 999999999

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 小田 弘治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 誠也

審査官 橋本 榮和

(54) 【発明の名称】 新規な難燃化複合材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性難燃化樹脂組成物と基材とからなる難燃化複合材料であって、該硬化性難燃化樹脂組成物が、

(a) ポリフェニレンエーテル樹脂および、アリルプロマイドおよび/またはプロパルギルプロマイドの反応生成物からなる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

2

であって、臭素および、アリル基および/またはプロパルギル基が共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合しており、臭素の含量が1重量%以上30重量%以下であり、かつ次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の含量が0.1モル%以上100モル%以下である官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物および

3
 アリル基および／または
 プロパルギル基の含量 =

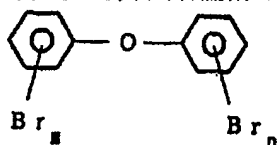
アリル基および／または
 プロパルギル基の全モル数

フェニル基の全モル数

× 100 (モル%)

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリ
 アリルシアヌレート、および

(c) 次式で表わされる臭素系難燃剤、および



(式中、m, nは1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

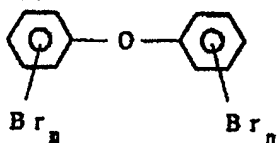
および

(d) アンチモン系難燃助剤

を含有しており、(a)と(b)の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部、(c)成分が1～40重量部、(d)成分が0.1～40重量部であることを特徴とする難燃化複合材料。

【請求項2】難燃化樹脂組成物硬化体と基材とからなる硬化難燃化複合材料であって、

(i) 該難燃化樹脂組成物硬化体が、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物および、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートからなる樹脂組成物を硬化して得られる硬化体であり、かつ次式で表わされる臭素系難燃剤およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、

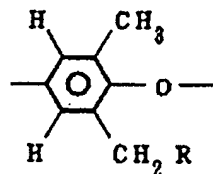


(式中、m, nは1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

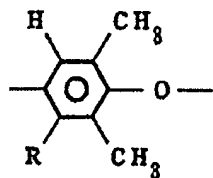
(ii) 該難燃化複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率が、難燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ

(iii) 該クロロホルム抽出物中に次の構造式で表わされる単位(I)および／または(II)、および(III)が含まれる。

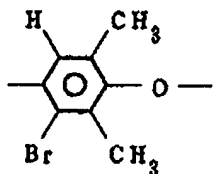
ことを特徴とする硬化難燃化複合材料。



(I)



(II)

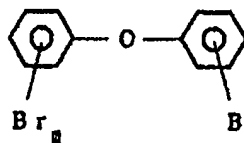


(III)

(式中、Rはアリル基および／またはプロパルギル基を表わす。)

【請求項3】難燃化樹脂組成物硬化体と基材とが複合化された硬化難燃化複合材料および金属箔からなる積層体であって、

(i) 該難燃化樹脂組成物硬化体が、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物および、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートからなる樹脂組成物を硬化して得られる硬化体であり、かつ次式で表わされる臭素系難燃剤およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、



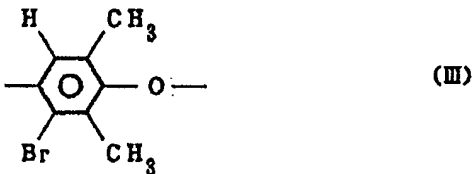
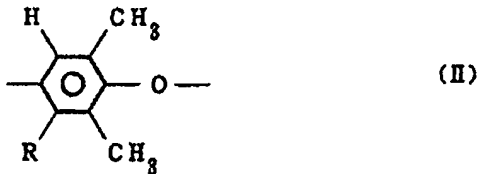
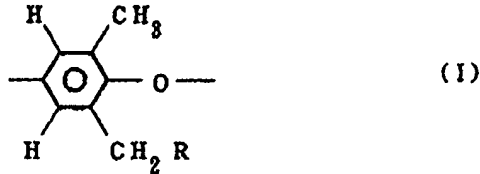
(式中、m, nは1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

(ii) 該積層体をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率が、難燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ

(iii) 該クロロホルム抽出物中に次の構造式で表わさ

れる単位 (I) および/または (II)、および (III) が含まれる。

ことを特徴とする積層体。



(式中、Rはアリル基および/またはプロパルギル基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、難燃化複合材料に関し、より詳しくは、硬化性でかつ難燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料に関する。

さらに本発明は、該難燃化複合材料を硬化して得られる硬化難燃化複合材料、並びに該硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体に関する。

この複合材料および積層体は、難燃性、耐薬品性、誘電特性に優れ、電気、電子分野における材料として有利に使用できるものである。

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、難燃性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求される

ため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは200°C以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された銅箔の剥離を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

10 難燃性という観点から見てもポリフェニレンエーテルはプリント基板材料としての要求に耐えうるだけの十分な難燃性を持つとはいえない。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されている。

具体例を挙げると、2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールの重合体がJournal of Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に開示されて

20 ている。米国特許第3281393号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。また米国特許第4634742号には、ビニル基置換ポリフェニレンエーテルが開示されている。

さらには本発明者らは、先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見出した(特願昭64-69628号、同64-69629号、特開平1-113425号、同1-113426号を参照)。しかし以上のいずれの硬化性ポリフェニレンエーテルも難燃性という点ではまったく改良が行われていなかった。

ポリフェニレンエーテルに耐薬品性と難燃性を同時に付与した材料として、本発明者らは続いてポリフェニレンエーテル樹脂とアリルプロマイドあるいはプロパルギルプロマイドとの反応生成物からなる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を発明した(特願平1-52041

40 号、同1-53703号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、(1)トリクロロエチレンで煮沸すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、プリント基板材料として使用するにはなお耐薬品性の改善が不十分であり、(2)難燃性の改善も不十分であるという問題点があった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を生かしつつ、優れた耐薬品性と難燃性の付与された新規な複合材料を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上述のような課題を解決し、積層材料として好適な材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、硬化性難燃化樹脂組成物と基材とからなる難燃化複合材料であって、該硬化性難燃化樹脂組成物が、

(a) ポリフェニレンエーテル樹脂および、アリルプロモ

アリル基および／または
プロパルギル基の含量

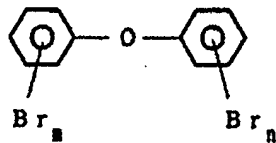
アリル基および／または
プロパルギル基の全モル数

フェニル基の全モル数

× 100(モル%)

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート

(c) 次式で表わされる臭素系難燃剤



(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

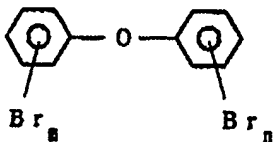
および

(d) アンチモン系難燃助剤

を含有しており、(a)と(b)の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部、(c)成分が1～40重量部、(d)成分が0.1～40重量部であることを特徴とする難燃化複合材料を提供する。

本発明の第2は、難燃化樹脂組成物硬化体と基材とからなる硬化難燃化複合材料であって、

(i) 該難燃化樹脂組成物硬化体が、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物および、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートからなる樹脂組成物を硬化して得られる硬化体であり、かつ次式で表わされる臭素系難燃剤およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、



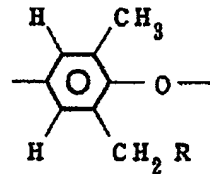
(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

* マイドおよび／またはプロパルギルプロマイドの反応生成物からなる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、臭素および、アリル基および／またはプロパルギル基が共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合しており、臭素の含量が1重量%以上30重量%以下であり、かつ次式で定義されるアリル基および／またはプロパルギル基の含量が0.1モル%以上100モル%以下である官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

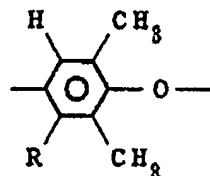
(ii) 該難燃化複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率が難燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ

(iii) 該クロロホルム抽出物中に次の構造式で表わされる単位(I)および／または(II)、および(III)が含まれる。

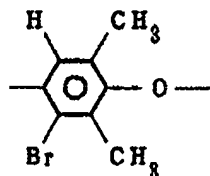
ことを特徴とする硬化難燃化複合材料を提供する。



(I)



(II)



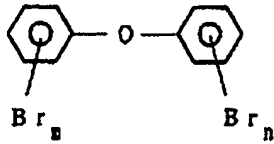
(III)

(式中、Rはアリル基および／またはプロパルギル基を表わす。)

本発明の第3は、難燃化樹脂組成物硬化体と基材とが複合化された硬化難燃化複合材料および金属箔からなる積層体であって、

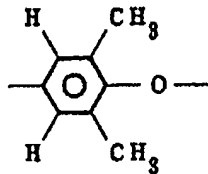
(i) 該難燃化樹脂組成物硬化体が、官能化ポリフェニ

レンエーテル樹脂組成物および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートからなる樹脂組成物を硬化して得られる硬化体であり、かつ次式で表わされる臭素系難燃剤およびアンチモン系難燃剤を含有しており、

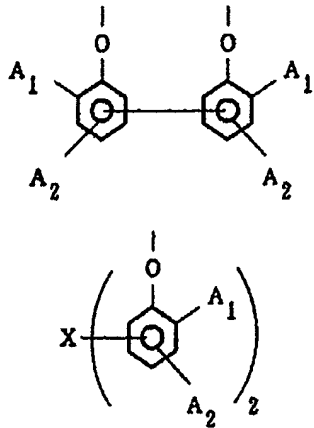


(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

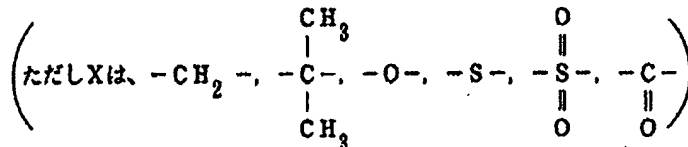
(ii) 該積層体をクロロホルムにより23°Cで12時間処理したときのクロロホルム抽出率が、難燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ



Qはpが1のとき水素原子を表わし、pが2のときは1分子中に2個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェノール化合物の残基を表わす。Qの代表的な例としては、次の2種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。



(式中、 A_1, A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基および※



等が挙げられる。

※(iii) 該クロロホルム抽出物中に上記の構造式で表わされる単位(I)および/または(II)、および(II I)が含まれる

ことを特徴とする積層体を提供する。

以上の3つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第1である難燃化複合材料の(a)成分として用いられる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とは、ポリフェニレンエーテル樹脂および、アリルプロマイドおよび/またはプロパルギルプロマイドの反応生成物から成る樹脂組成物である。

ここで用いられるポリフェニレンエーテル樹脂とは、次の一般式で表わされるものである。

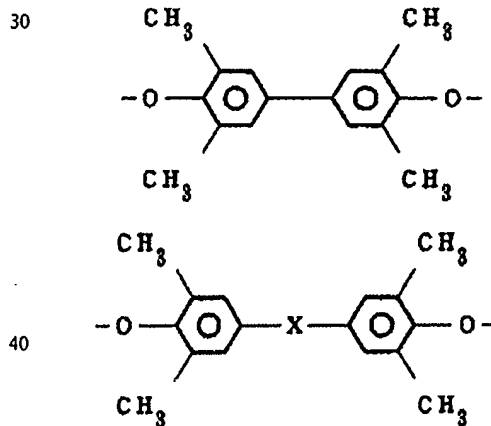
Q-J-H (IV)

式中、pは1または2の整数であり、Jは次の一般式で表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり、

(V)

※それらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、 A_1 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 とXの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示す。)

具体例として、



40

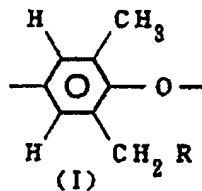
50 一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の特に好ま

11

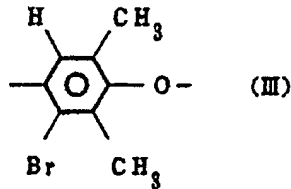
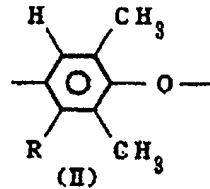
しい例は、2,6-ジメチルフェノールを単独で酸化重合して得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。また、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合から得られるコポリマーも好ましい例の一つである。

一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については特に制限されず、低分子量体から高分子量体まで使用できるが、特に30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂より(a)成分の官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を製造する方法は、特に限定されるものではないが、例えば特願平1-52041号、同1-53703号に開示された方法を挙げることができる。すなわち、一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタル化し、続いてアミ



および/または



(式中Rはアリル基および/またはプロパルギル基を表す。)

また同じくNMRスペクトルの測定によれば、該官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中に含まれる臭素および、アリル基および/またはプロパルギル基は、共にポリフェニレンエーテル樹脂骨格に共有的に結合しており、臭素は実質的に上記(III)の構造に由来し、アリ

※
アリル基および/または
プロパルギル基の含量

アリル基および/または
プロパルギル基の全モル数

フェニル基の全モル数

×100(モル%)

臭素の含量が1重量%を下まわると難燃性の改善に多量の難燃剤の併用が必要となるので好ましくない。逆に30重量%を超えると熱安定性が低下するので好ましくない。またアリル基および/またはプロパルギル基の含量

50

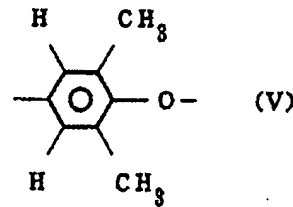
が0.1モル%を下まわると硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に100モル%を超えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

本発明の(a)成分に用いられる官能化ポリフェニレン

12

*リルプロマイドおよび/またはプロパルギルプロマイドで置換反応する工程より成る方法を挙げることができる。

このようにして得られる該官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造は、核磁気共鳴(以下NMRと略称する。)スペクトルの測定により、少なくとも次の3種ないし4種の構造式で表わされる単位より実質的に構成されていることが判明している。



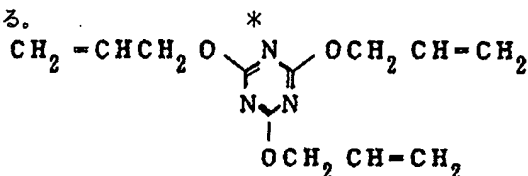
10

※ル基および/またはプロパルギル基は実質的に上記(1)および(II)の構造に由来することが判明している。

該官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造およびその生成機構の詳細については、特願平1-52041号、同1-53703号明細書を参照されたい。

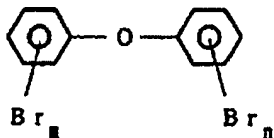
30 本発明の(a)成分に用いられる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の臭素の含量は、該樹脂組成物を基準として1重量%以上30重量%以下の範囲であり、より好ましくは1重量%以上20重量%以下の範囲である。また次式によって定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の含量は、0.1モル%以上100モル%以下の範囲、より好ましくは0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。

エーテル樹脂組成物の分子量については特に限定されず、低分子量体から高分子量体まで使用できるが、特に30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp} 、 ρ が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。本発明の第1である難燃化複合材料の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、それぞれ次の構造式で表される3官能性モノマーである。



本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することが可能である。

本発明の難燃化複合材料の(c)成分として用いられる臭素系難燃剤とは、次の構造式で表わされる臭素化ジフェニルエーテルである。



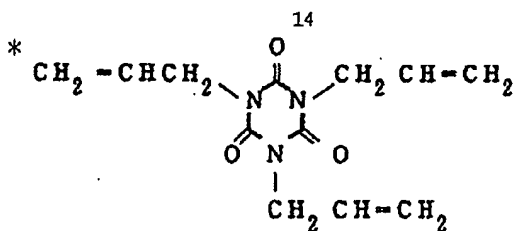
(式中、 m, n は $1 \sim 5$ の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 10$ である。)

上記の難燃剤の具体的な例としては、テトラブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル等が挙げられる。

本発明の難燃化複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の具体的な例としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $NaSbO_3 \cdot 1/4H_2O$ 等があげられ、このうち特に Sb_2O_3 が好適に用いられる。

また本発明の難燃化複合材料に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト市、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維等の合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混成紙などの天然セルロース系布等が、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

上記の（a）～（d）の4つの成分のうち（a）成分と（b）成分の配合割合は、両者の和を基準として（a）成分が98～40重量％、より好ましくは95～60重量％の範囲であり、（b）成分が2～60重量％、より好ましくは 50



5~40重量%の範囲である。(b)成分が2重量%未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると誘電特性や難燃性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。さらには後述するように基材と複合化したりすると、表面のべたついた材料となるので好ましくない。

20 難燃剤である(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対し1~40重量部、より好ましくは5~30重量部の範囲で用いられる。(c)成分が1重量部未満では難燃性が付与されず好ましくない。逆に40重量部を超えると誘電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

難燃助剤である（ｄ）成分の配合割合は、（ｃ）成分の量に応じて選ばれるが、（ａ）成分と（ｂ）成分の和100重量部に対し0.1～40重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲で用いられる。（ｄ）成分が0.1重量部未満では難燃性が改善されず好ましくない。逆に40重量部を越えると誘電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

以上の各成分を配合し、基材と複合化する方法としては、特に限定するものではないが、好ましくは(a)～(d)成分を溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または塗布によって行なわれる。含浸は必要に応じて複数回繰返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

好ましい溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン置換炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等のうちから選んだ単独または混合溶媒が挙げられる。

本発明の難燃化複合材料における基材と樹脂成分の配合比は限定されるものではないが、基材5〜90重量%、より好ましくは10〜80重量%、さらに好ましくは20〜70重量%に対し、樹脂成分を95〜10重量%、より好ましくは

90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明の難燃化複合材料を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子等による方法を採用することができる。またその際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。開始剤の好ましい量は、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であり、より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。開始剤が0.1重量部未満では硬化が十分行なわれず、耐薬品性が不十分となるので好ましくない。逆に10重量部を越えようと、開始剤が残存して誘電特性を低下させたり脆い材料となるため好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3、ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルチルミルパーオキシド、 α 、 α' -ビス(1-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3、ジミルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタノ-2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノ-3、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化物質があるがこれらに限定されない。また過酸化物質ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として利用できる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、開始剤の有無やその種類によっても異なるが、温度は100～350℃、より好ましくは150～300℃の範囲で選ばれる。また時間は1分～5時間程度、より好ましくは1分～3時間である。この硬化反応の程度は示差走査熱量計や赤外吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することが可能である。

本発明の難燃化複合材料は、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損わない範囲の量の充填材や添加剤を配合して用いることができる。充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。また添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等を配合することができる。

以上述べてきた本発明の第1である難燃化複合材料の特徴をまとめると、まず第1に難燃性に優れる点が挙げられる。本発明に用いられる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、分子骨格中に臭素が導入されているため、より少量の難燃剤の添加で優れた難燃性を発揮できるという利点がある。また、一般に樹脂と基剤が複合化された系では、樹脂単独の場合と比較すると、難燃性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、難燃剤と難燃助剤の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させることなく優れた難燃性を付与することに成功した。

本発明の第2の特徴は、キャスト法による成膜性に優れている点にある。通常のポリフェニレンエーテルでは溶媒成膜性がほとんど認められないのに対し、本発明においては平滑で表面にべたつきのない複合材料が得られ、取り扱いが容易である。本発明の第3の特徴は貯蔵安定性に優れる点であり、ゲル化することなく長時間保存可能である。

本発明の第4の特徴は、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの可塑化効果によりガラス転移温度が低く流動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。

次に本発明の第2である硬化難燃化複合材料について説明する。この硬化難燃化複合材料は、本発明の第1として述べた難燃化複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものであり、(a)官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、(b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)臭素化ジフェニルエーテル、および(d)アンチモン系難燃助剤を含有する硬化性難燃化樹脂組成物の硬化体と基材とから構成されたものである。

該硬化難燃化複合材料の樹脂成分が官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートから成る組成物を硬化させたものであるということについては、例えばIRスペクトル法、固体の高分解能核NMRスペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実証することができる。

また本発明の硬化難燃化複合材料中の難燃性成分である臭素およびアンチモンの定性ならびに定量分析は、例えば蛍光X線法や発光分析法等の方法により行うことができる。該複合材料や熱や酸等で分解した後、滴定、イオンクロマトグラフ、原子吸光等の手法を用いて分析することも可能である。

本発明の硬化難燃化複合材料中の臭素の一部は、難燃剤として添加された臭素化ジフェニルエーテルに由来するものである。一方残りの臭素は、硬化体を構成するポリフェニレンエーテル骨格に共有的に結合した臭素であり、前記の構造式(III)の構造に実質的に由来するものである。これらのことは後述するクロロホルム抽出物

の解析により実証することができる。

本発明の硬化難燃化複合材料のクロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上10重量%以下であり、より好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に10重量%を越えるときは耐薬品性が不十分である。

クロロホルム抽出率＝

$$\frac{\text{クロロホルム抽出後の重さ} - \text{浸漬前の重さ}}{\text{クロロホルム浸漬前の重さ}} \times 100(\%)$$

クロロホルムに浸漬させる該硬化難燃化複合材料の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重クロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物の重クロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、抽出物の成分およびその構造を知ることができる。この抽出物は、本発明の第1で述べた難燃化複合材料の樹脂成分のうち硬化過程において硬化反応に十分寄与できなかった成分が抽出されたものである。従って該抽出物中には、難燃化複合材料中の(a)成分に由来する構造として、前述の式(I)および/または(II)、および(III)で表わされる単位が確認される。また、(b)成分であるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートも抽出物中に確認される。さらには(c)成分である臭素化ジフェニルエーテルが抽出物中に確認されてもよい。

抽出物の構造確認の手段としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に¹H-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

本発明の第1として述べた難燃化複合材料により本発明の硬化難燃化複合材料を製造する方法は特に限定されない。例えば該難燃化複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化難燃化複合材料を得ることができる。積層に際して、本発明の第1で述べた(a)～(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に賦形したものを上述の難燃化複合材料と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた硬化難燃化複合材料と難燃化複合材料および/または上記の樹脂組成物のフィルムを組み合わせて新たな層構成の硬化難燃化複合材料を得ることも可能である。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度10

より好ましくない。ここで言うクロロホルム抽出率とは、該硬化難燃化複合材料をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬して得られる値であり、基材を除いた樹脂成分のクロロホルム浸漬前の重さを基準として次式に従って計算される。

0～350℃、圧力0.1～1000Kq/cm²、時間1分～5時間の範囲、より好ましくは、温度150～300℃、圧力1～500Kq/cm²、時間1分～3時間の範囲で行えばよい。

本発明の硬化難燃化複合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%に対し、樹脂成分を95～10重量%、より好ましくは90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると硬化難燃化複合材料の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると硬化難燃化複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第2である硬化難燃化複合材料の特徴をまとめると、第1の特徴は、ポリフェニレンエーテル骨格中の臭素、難燃剤、および難燃助剤の効果による難燃性である。

30 本発明の第2の特徴は、硬化によって得られる耐薬品性と耐熱性である。すなわち、トリクロロエチレン中での煮沸によって膨潤や反り等の外観の変化はなく、260℃のハンダ浴で加熱しても外観に変化は認められなかった。

本発明の第3の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)が損なわれていないことである。

また第4の特徴として、機械強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れていることが挙げられる。

さらに本発明における硬化反応は、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリイミド樹脂のように縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

最後に本発明の第3である積層体について説明する。この積層体は、本発明の第2として上で説明した硬化難燃

化複合材料と金属箔とから成る積層体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μm 、より好ましくは5~100 μm の範囲である。

本発明の積層体を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば本発明第1の難燃化複合材料と金属箔を目的に応じた層構成で複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行うことによって得ることができる。この際金属箔は、表層に張りつけることもできるし、中間層として用いることもできる。また本発明の第1で述べた(a)~(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に賦形したものを上述の難燃化複合材料と組合わせて用いてもよい。さらには、一度接着硬化させた積層体どうし、あるいは積層体と金属箔を上記の樹脂組成物のフィルムや難燃化複合材料を介して積層し、新たな層構成の積層体を得ることも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の積層体を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100~350°C、圧力0.1~1000Kq/cm²、時間1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度150~300°C、圧力1~500Kq/cm²、時間1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の積層体における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。

基材が5%より少なくなると積層体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると積層体の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明の積層体は、本発明の第2として述べた硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体であるので、その特徴および分析方法は本発明の第2の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第3である積層体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化難燃化複合材料の特徴がそのまま当てはまる。

すなわち、その特徴の第1は難燃性であり、第2は耐薬品性と耐熱性であり、第3は優れた誘電特性であり、第4は機械強度および寸法安定性であり、第5図に均一でボイドのない成形品が得られるという点が挙げられる。これらに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上の特徴はいずれも、この積層体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

〔実施例〕

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例1

官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

- 30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.56でありポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) 210gをテトラヒドロフラン(以下THFと略称する。) 7.0lに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モル/l、ヘキサン溶液) 300mlを加えて窒素雰囲気下、40°Cで3分間反応させた。続いてアリルプロマイド 38mlを加え、40°Cのままさらに30分間攪拌した。最後に水2.8lとメタノール2.8lの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を5回繰り返した後、80°Cで14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。

このポリマーの分析値を第1表にまとめた。各値は次の方法により求めた。

1. 粘度数 η_{sp}/C : 30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液
2. 臭素含量: 蛍光X線法
3. アリル基含量: ¹H-NMR

難燃化複合材料

- 上記の方法で得たポリマー140g、トリアリルイソシアヌレート(以下TAICと略称する) 7.4g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂(株)製パーヘキシン25B) 4.4g、テトラプロモジフェニルエーテル(第一工業製薬(株)製SR-900) 14.7g、Sb₂O₃日本精鉱(株)製PATOX-M) 2.9gをトリクロロエチレン800ml中に均一に溶解分散させた。この溶液に目付48g/m²のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、23°Cで12時間風乾し、さらに80°Cで8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量分率は35%であった。この難燃化複合材料は表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。また室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。

積層体

- 上記の方法で得た難燃化複合材料を所定数重ね合わせ、その両面に35 μm の銅箔を置いてプレス成形機により室温から200°Cまで100Kq/cm²の圧力で加熱圧縮し、200°Cで30分保持後、冷却して厚さ約1.6mmの積層体を得た。この積層体の物性を第2表にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出率
積層体の一部をヤスリで削って粉末化し、クロロホルム中に23°Cで12時間浸漬して、その前後の重さから次式に従って求めた。

クロロホルム抽出率 =

$$\frac{\text{クロロホルム浸漬前の重さ} - \text{浸漬後の重さ}}{\text{基材の重量\%}} \times 100(\%)$$

$$\left(1 - \frac{\text{基材の重量\%}}{100}\right) \times \text{浸漬前の重さ}$$

2. 難燃性

長さ127mm幅12.7mmの試験片を切り出し、UL-94の試験法に準じて行った。

* 銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トリクロロ

3. 耐トリクロロエチレン性

エチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

重量増加 =

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

4. 誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行った。

5. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260°Cのハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

6. 銅箔引き剥し強さ

積層体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。

第2表に示した通りいずれの物性も良好であった。

一方、硬化後の樹脂成分の構造を確認するため、以下のような解析を行った。

まず粉末化した積層体のFT-IR (拡散反射法) を測定し、ポリフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主要なピークの帰属は次の通りであった。

$\nu_s, \nu_{as}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$ (3027~2862 cm^{-1})

$\nu_s \text{C}\equiv\text{C}$ (1803 cm^{-1})

$\delta_{as}\text{CH}_3$ } (1470 cm^{-1})
 $\nu_s \text{C}\equiv\text{C}$ }

$\delta_s \text{CH}_3$ (1381 cm^{-1})

$\nu_{as}\text{O}-\text{C}$ (1190 cm^{-1})

20 同時に1700 cm^{-1} にTAICに起因するカルボニル基の吸収が確認された。

また、熱分解ガスクロマトグラフィーの測定では(熱分解条件:590°C,4秒)、TAICと、ポリフェニレンエーテル特有の熱分解生成物である2-メチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノールおよび2,4,6-トリメチルフェノールが確認された。なおガスクロマトグラフのピークの同定は、市販の試薬を標準として用い、保持時間、質量スペクトル、およびFT-IRスペクトルを比較することにより行った。

30 次に粉末化した積層体を重クロロホルム(CDCl_3)中に23°Cで12時間浸漬し、抽出を行った。この重クロロホルム溶液をNMRサンプル管に移し $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、前述の構造式(I)~(III)に特徴的なピークとTAICのアリル基のピークが確認された。主要なピークの帰属は次の通りである。

23

24

1.9 ~ 2.4ppm((I) ~ (II) のメチル基)

4.5ppm(TAICの $-\overset{*}{\text{CH}}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

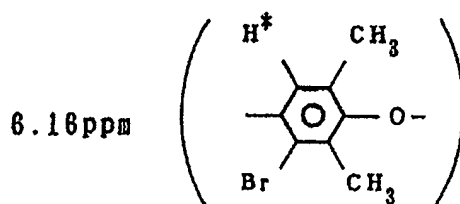
4.8 ~ 5.1ppm

((I) および (II) の $-\text{CH}_2\text{CH}=\overset{*}{\text{CH}}_2$)

5.2 ~ 5.4ppm

(TAICの $-\text{CH}_2\text{CH}=\overset{*}{\text{CH}}_2$)

5.7 ~ 6.0ppm

(TAICの $-\text{CH}_2\overset{*}{\text{CH}}=\text{CH}_2$)5.65 ~ 5.85ppm((I) の $-\text{CH}_2\overset{*}{\text{CH}}=\text{CH}_2$)5.95 ~ 6.1ppm((II) の $-\text{CH}_2\overset{*}{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

6.3 ~ 6.7ppm((I) および (II) のフェニル基)

実施例2~7

官能性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

第1表に分析値をまとめた。すべて実施例1と同じポリマーを用い同じ方法で合成した。

難燃化複合材料

上記のポリマーを用い、第1表に示した組成で実施例1

と同様に含浸を行った。難燃剤は次のものを用いた。

ヘキサブロモジフェニルエーテル：三井東圧(株)製

HB-60P

オクタブロモジフェニルエーテル：エチルコーポレーション社製 Saytex 111

デカブロモジフェニルエーテル：旭硝子(株)製 AFR1021

また、実施例2では目付105g/m²のガラスクロスを、実施例3~5では目付48g/m²のガラスクロスを、実施例6では目付205g/m²のガラスクロスを、実施例7では目付105g/m²の石英クロスをそれぞれ用いた。

いずれも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化難燃化複合材料および積層体

上で得た難燃化複合材料を実施例1と同様にプレス硬化させた。実施例5では銅箔を用いずに、またそれ以外では両表層に35μmの銅箔を用いて、圧力100Kg/cm²、第2表に示した温度および時間で加熱圧縮した。

40 実施例1で述べた方法に従って物性を測定し、第2表にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

また硬化後の樹脂成分の構造分析についてもFT-IR、熱分解ガスクロマトグラフィー、および¹H-NMRを用いて実施例1と同様に行うことができた。

実施例8,9

官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロパンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重

合して得た両末端に水酸基を有するポリフェニレンエー

50 テル(30℃,0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度

数 $\eta_{sp}/c=0.40$ のもの) 210gをTHF7.0lに溶解させ、 n -ブチルリチウム(1.5モル/l、ヘキサン溶液) 350mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で5分間反応させた。続いてプロパルギルプロマイド40.0mlを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。実施例1と同様に後処理を行い、白色粉末状のポリマーを得た。このポリマーの分析値を第1表にまとめた。

難燃化複合材料

目付48g/m²のガラスクロスを用い、第1表に示した組成で実施例1と同様に含浸を行った。どちらも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化難燃化複合材料および積層体

上で得た難燃化複合材料を実施例1と同じ方法でプレス成形し硬化させた。圧力は100Kg/cm²で、温度、時間、銅箔の有無については第2表の通りである。

次に実施例1で述べた方法に従って物性を測定し、第2表にまとめた通りどちらも良好な値を得た。

また硬化後の脂肪成分の構造分析についてもFT-IR、熱分解ガスクロマトグラフィー、および¹H-NMRを用いて実施例1と同様に行うことができた。

* 比較例1,2

第1表に示したように難燃剤、難燃助剤を用いずに同様の測定を繰返した。比較例2では、難燃剤のみを用い、難燃助剤は用いなかった。いずれも難燃性は著しく劣っていた。

比較例3

実施例1において n -ブチルリチウムの反応条件を40℃、3分から40℃、1時間に変えて、他はまったく同様に反応を行った。得られたポリマーの分析値を第1表に示した。蛍光X線法による測定では、このポリマー中には臭素は検出されなかった。このポリマーを用いて実施例3と同じ組成、同じ方法で積層体を作製し、物性を測定した。結果を第2表にまとめた。同量の難燃剤を用いているにもかかわらず、実施例3より難燃性は劣っていた。

以上の実施例1～9で得た硬化難燃化複合材料または積層体のうち、実施例2、および9の2種類について、引張り強度、曲げ強度、および線膨張係数(X-Y方向とZ方向)を測定した。結果を第3表にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

*20

第 1 表 難 燃 化 複 合 材 料

	官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物			組成 (重量部)					基材		成膜性 ⁵⁾	長期保存性 ⁶⁾
	η_{sp}/c	臭素含量 (重量%)	アリル/プロパルギル基含量 (モル%)	官能化PPE樹脂組成物	TAIC/TAC	開始剤 ⁷⁾	臭素化ジフェニルエーテル (臭素数)	Sb ₂ O ₃	種類	重量%		
実施例1	0.52	3.8	10.5 (アリル)	95	5(TAIC)	3	10(4)	2	ガラスクロス	35	○	○
実施例2	0.53	3.9	10.0 (アリル)	85	15(TAIC)	3	10(6)	2	ガラスクロス	50	○	○
実施例3	0.52	3.5	10.4 (アリル)	85	15(TAIC)	3	500	2	ガラスクロス	35	○	○
実施例4	0.55	4.0	9.3 (アリル)	70	30(TAIC)	3	1500	3	ガラスクロス	35	○	○
実施例5	0.52	3.6	10.8 (アリル)	60	40(TAIC)	3	1500	3	ガラスクロス	35	○	○
実施例6	0.50	3.8	10.1 (アリル)	50	50(TAIC)	3	2000	4	ガラスクロス	70	○	○
実施例7	0.48	17.4	37.0 (アリル)	80	20(TAIC)	3	10(8)	2	石英クロス	50	○	○
実施例8	0.34	3.2	5.6 (プロパルギル)	90	10(TAC)	3	10(6)	2	ガラスクロス	20	○	○
実施例9	0.31	3.6	5.3 (プロパルギル)	70	30(TAC)	3	1500	3	ガラスクロス	35	○	○

	官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物			組成(重量部)					基材		成膜性 ⁵⁾	長期保存性 ⁶⁾
	η_{sp}/c	臭素含量(重量%)	アリル/プロパルギル基含量(モル%)	官能化PPE樹脂組成物	TAIC/TAC	開始剤 ^{a)}	臭素化ジフェニルエーテル(臭素数)	Sb ₂ O ₃	種類	重量%		
比較例1	0.50	3.7	10.8(アリル)	85	15(TAIC)	3	0	0	ガラスクロス	35	○	○
比較例2	0.53	3.4	10.2(アリル)	85	15(TAIC)	3	1000	0	ガラスクロス	35	○	○
比較例3	0.57	0	14.2(アリル)	85	15(TAIC)	3	500	2	ガラスクロス	35	○	○

a) 2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

b) ○…表面が平滑でべたつきのないフィルムが得られた。

c) ○…室温,3ヶ月放置でゲル化は認められなかった。

第2表 硬化難燃化複合材料および積層体

	硬化条件		銅箔	クロホルム抽出率(%)	ハンダ耐熱性 ^{a)} (260°C, 120秒)	耐トリクロロエチレン性		燃焼性(UL94)	誘電率(1MHz)	誘電正接(1MHz)	銅箔引き剥し強さ(kg/cm)
	温度(°C)	時間(分)				重量増加(%)	外観 ^{a)}				
実施例1	200	30	有	4.2	○	5.4	○	V-0	2.8	2.0×10^{-3}	1.5
実施例2	200	30	有	3.2	○	4.3	○	V-0	3.0	2.0×10^{-3}	1.6
実施例3	200	30	有	3.0	○	4.4	○	V-1	2.8	2.0×10^{-3}	1.6
実施例4	240	30	有	2.0	○	3.3	○	V-0	2.9	3.0×10^{-3}	1.2
実施例5	200	60	無	1.5	○	3.2	○	V-0	2.9	3.0×10^{-3}	
実施例6	200	30	有	0.8	○	2.9	○	V-0	3.5	4.0×10^{-3}	1.7
実施例7	200	30	有	0.9	○	1.8	○	V-0	2.9	2.0×10^{-3}	1.5
実施例8	240	30	無	2.6	○	4.0	○	V-0	2.7	1.5×10^{-3}	
実施例9	200	30	有	2.1	○	3.8	○	V-0	2.9	2.0×10^{-3}	1.6
比較例1	200	30	有	3.1	○	4.4	○	HB	2.8	2.0×10^{-3}	1.5
比較例2	200	30	有	3.2	○	4.3	○	HB	2.8	2.0×10^{-3}	1.5
比較例3	200	30	有	3.0	○	3.9	○	HB	2.8	2.0×10^{-3}	1.8

a) ○…外観に変化は認められなかった。

第3表 硬化難燃化複合材料および積層体の機械特性

	引張り強度(kg/cm ²)	曲げ強度(kg/cm ²)	線膨張係数(-30~30°C)		線膨張係数(30~200°C)	
			X-Y方向(cm/cm°C)	Z方向(cm/cm°C)	X-Y方向(cm/cm°C)	Z方向(cm/cm°C)
実施例2	1400	4500	15×10^{-6}	75×10^{-6}	15×10^{-6}	80×10^{-6}
実施例9	1400	4200	15×10^{-6}	80×10^{-6}	15×10^{-6}	90×10^{-6}

〔発明の効果〕

本発明の第1である難燃化複合材料の特長をまとめると、まず第1に難燃性に優れる点が挙げられる。本発明に用いられる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、分子骨格中に臭素が導入されているため、より少量の難燃剤の添加で優れた難燃性を発揮できるという利点

がある。また、一般に樹脂と基材が複合化された系では、樹脂単独の場合と比較すると、難燃性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、難燃剤と難燃助剤の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させることなく優れた難燃性を付与することに成功した。

本発明の第2の特徴は、キャスト法による成膜性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成膜性がほとんど無いために、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートと混合しても表面の平滑な複合材料を得ることはできない。これに対し本発明に用いられる官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物では、それ自体の成膜性が極めて優れているために表面性に優れた複合材料を得ることができた。しかも表面のべたつきが無く取り扱い性にも優れていた。

本発明の第3の特徴は、貯蔵安定性に優れる点であり、ゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。

本発明の第4の特徴は、ガラス転移温度が低く流動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためである。本発明の第2である硬化難燃化複合材料をまとめると、まず第1はその優れた難燃性である。これについては、

上述の難燃化複合材料の第1の特徴としても述べた通りである。本発明の第2の特徴は、硬化によって得られる耐薬品性と耐熱性である。すなわち、トリクロロエチレン中での煮沸によって膨潤や反りなどの外観の変化はなく、260℃のハンダ浴で加熱しても外観に変化は認められなかった。

本発明の第3の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)が損なわれていな*

*いことである。

本発明の第4の特徴は、機械強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れていることが挙げられる。

さらに本発明における硬化反応は、官能化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリイミド樹脂のように縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

最後に本発明の第3である積層体の特徴としては、上記本発明第2の硬化難燃化複合材料の特徴がそのままではまる。すなわち、その特徴の第1は優れた難燃性であり、第2は優れた耐薬品性と耐熱性であり、第3は優れた誘電特性であり、第4は機械強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特徴はいずれも、本発明が低誘電率プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成膜性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面銅張積層板、多層基板用プリプレグ等の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.³

C 08 K 5/3477

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所